

Rec'd PCT/PTC 28 FEB 2005  
PCT/EP 03/09553 #2

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EP03/09553

REC'D 10 OCT 2003

WIPO

PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 39 841.0

**Anmeldetag:** 29. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Additivgemisch für Kraft- und  
Schmierstoffe

**IPC:** C 10 M, C 10 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Agurks

BEST AVAILABLE COPY

# Additivgemisch für Kraft- und Schmierstoffe

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Additivgemische, die als Komponente A wenigstens ein Additiv mit Detergenswirkung und als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die

10 Verwendung dieser Additivgemische zur Additivierung von Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen sowie Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen und Konzentrate, die dieses Additivgemisch enthalten.

15 Die Bemühungen zur Reduzierung schädlicher Emissionen bei der Verbrennung von Kraftstoffen, insbesondere von Dieselkraftstoffen, konzentrieren sich in jüngerer Zeit auf die Reduzierung von Schwefeldioxid-Emissionen sowie die Verringerung des Partikel-  
 20 ausstoßes, insbesondere in Dieselabgasen. Zur Verringerung von Schwefeldioxid-Emissionen wurde in den vergangenen Jahren der Schwefelgehalt in Otto- und Dieselkraftstoffen durch "Hydrotreatment", bei welchem der Kraftstoff mit Wasserstoff behandelt wird, wodurch schwefelhaltige Komponenten zu Schwefelwasserstoff reduziert werden, in den Raffinerien abgesenkt. Ein unerwünschter  
 25 Nebeneffekt dieser Entschwefelung ist die Zerstörung polyaromatischer und polarer Komponenten im Kraftstoff. Dies hat insbesondere bei Dieselkraftstoffen negative Auswirkungen, da Dieselmotoren kraftstoffgeschmiert sind und infolge der Verringerung der natürlichen Schmierfähigkeit des Kraftstoffs der Verschleiß vor  
 30 allem im Bereich der Hochdruck-Einspritzpumpen zunahm. Das Verschleißproblem wird noch signifikanter, wenn die Kraftstoffe im Gemisch mit "gas to liquid"-Kraftstoffen (GTL-Kraftstoffen) oder mit regenerativen Kraftstoffen, wie Bioethanol, verwendet werden, da diese Komponenten keinerlei schmierfähigkeitsverbessernde Ei-  
 35 genschaften besitzen.

Zur Vermeidung von Verschleiß setzt man dem Kraftstoff im Allgemeinen künstliche Schmierfähigkeitsverbesserer, wie Fettsäuregemische, deren Ester, Amide oder Salze, zu.

40

Weiterhin werden den Kraftstoffen Detergentien zugesetzt, welche kraftstoffbedingte Koksablagerungen im Bereich der Einspritzdüsen und -löcher, die u. a. in direkteinspritzenden Hochleistungssys-

45

AE 20020329

Ab/58/712

28.08.2002

2

temen, wie "common rail", "Pumpe-Düse" oder "Pumpe-Leitung-Düse" die optimale Ausbildung eines feinverteilten Kraftstoffnebels beinträchtigen und dadurch zu erhöhtem Kraftstoffverbrauch und Emissionen führen, verringern sollen.

5

Additive mit Detergenswirkung zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Kraftstoffen sind beispielsweise in der WO-A-96/23855 beschrieben. Die dort beschriebenen Additivzusammensetzungen enthalten eine aschefrei verbrennende N-acylierte Verbindung und

10 eine Carbonsäure oder einen Carbonsäureester und sollen die Schmierfähigkeit verbessern.

Die WO-A-01/38463 beschreibt die Verwendung von Fettsäuresalzen von alkoxylierten Oligoaminen als Schmierfähigkeitsverbesserer

15 für Mineralölprodukte.

Nachteilig bei den im Stand der Technik beschriebenen Additiven bzw. Additivgemischen ist, dass zur Erzielung eines schmierfähigkeitsverbessernden Effekts relativ hohe Dosieraten erforderlich

20 sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Additivgemische bereitzustellen, die die Schmierfähigkeit von Kraftstoff- und Schmierstoffzusammensetzungen auch bei geringeren Dosieraten

25 wirksam verbessern.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Kombinationen von Additiven mit Detergenswirkung und von teilweise oder vollständig neutralisierten Fettsäuren eine synergistische Wirkung bezüglich

30 der Verbesserung der Schmierfähigkeit und gleichzeitig der Detergenswirkung von Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Ad-

35 ditivgemisch, enthaltend

i) als Komponente A wenigstens ein Additiv mit Detergenswirkung, welches mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 85 bis

40 20000 und mindestens eine polare Kopfgruppe aufweist, und

ii) als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure.

45

Die polare Kopfgruppe der Komponente A ist vorzugsweise ausgewählt unter

- 5 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 10 (b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- 15 (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 20 (d) Polyoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,
- (e) Carbonsäureestergruppen,
- 25 (f) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyamino erzeugte Gruppierungen und
- (g) aus Carbonsäureanhydriden abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen
- Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von
- 30 Polypropen oder von reaktivem (d. h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position) oder konventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit  $M_N = 300$  bis 5 000. Derartige Additive auf Basis von reaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten
- 35 kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetra-
- 40 ethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon
- 45 zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminie-

5 rung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten reaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

10 Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $P = 5$  bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 97/03946 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

15 Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

20 Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades  $P = 5$  bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 96/03367 und WO-A 96/03479 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z. B.  $\alpha, \beta$ -Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z. B.  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -hydroxypolyisobutan) dar.

35 Hydroxylgruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit  $M_N = 300$  bis 5 000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A 476 485 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

40 Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkanolen, C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkandiolen, Mono- oder Di-C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkylaminen, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylcyclohexanolen oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich

sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften.

5 Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

10 Carbonsäureestergruppen (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm<sup>2</sup> bei 100 °C, wie sie insbesondere in DE-A 38 38 918 beschrieben sind, auf die hiermit in vollem Umfang

15 Bezug genommen wird. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate  
20 und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

Durch herkömmliche Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und primären Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

35 Aus Carbonsäureanhydriden abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Dicarbonsäureanhydriden, besonders bevorzugt von Bersteinsäureanhydrid.

40 Besonders bevorzugt handelt es sich bei der polaren Gruppierung der Komponente A um eine aus Carbonsäureanhydriden abgeleitete Gruppierung mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (g), insbesondere mit Amido- und/oder Imidogruppen, d. h. um N-Acyl-Gruppierungen.

## 6

Komponente A ist vorzugsweise eine aschefrei verbrennende acylierte Stickstoffverbindung (N-Acyl-Verbindung) mit einer polaren Gruppierung (g).

- 5 Komponente A kann jedoch neben der bevorzugten aschefrei verbrennenden acylierten Stickstoffverbindung (N-Acyl-Verbindung) mit einer polaren Gruppierung (g) auch eine oder mehrere weitere Verbindungen enthalten, die der Kombination von hydrophoben Kohlenwasserstoffresten mit den oben genannten polaren Gruppierungen
- 10 (a) bis (f) entsprechen.

- Bei dem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest der Komponente A handelt es sich vorzugsweise um einen Homo- oder Copolymerrest, dessen Wiederholungseinheiten von Monomeren abgeleitet sind, die
- 15 ausgewählt sind unter Propen, n-Buten und Isobuten sowie Gemischen davon.

- Besonders bevorzugt steht der Homo- oder Copolymerrest für einen Polyisobuten-Rest. Insbesondere steht der Homo- oder Copolymerrest für einen sogenannten "reaktiven" Polyisobuten-Rest, der sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch den Gehalt an terminal angeordneten Doppelbindungen unterscheidet. Reaktive Polyisobutene unterscheiden sich von niedrigreaktiven dadurch, dass sie wenigstens 50 Mol-%, vorzugsweise wenigstens 60 Mol-%
- 20 und besonders bevorzugt wenigstens 80 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl an Polyisobuten-Makromolekülen, terminal angeordnete Doppelbindungen besitzen. Bei den terminal angeordneten Doppelbindungen kann es sich sowohl um Vinyl-doppelbindungen  $[-CH=C(CH_3)_2]$  als auch um Vinyliden-Doppelbindungen  $[-CH_2-C(=CH_2)-CH_3]$  handeln. Bevorzugt sind insbesondere Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten
- 30 aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche reaktiven Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 200 bis 20 000 auf. Geeignet zur Herstellung von Kraftstoffadditiven sind insbesondere reaktive Polyisobutene, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 3 000, besonders bevorzugt
- 40 400 bis 2 500 und ganz besonders bevorzugt 500 bis 1 500, aufweisen, z. B. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 550, etwa 800, etwa 1 000 oder etwa 2 300. Geeignet zur Herstellung von Schmierstoffadditiven sind insbesondere reaktive Polyisobutene, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von
- 45 1000 bis 15 000, besonders bevorzugt 1300 bis 12500 und ganz besonders bevorzugt 2000 bis 10 000, aufweisen, z. B. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 1500, etwa 2000 oder etwa

2300. Vorzugsweise weisen die reaktiven Polyisobutene darüber hinaus eine Polydispersität von kleiner 3,0, insbesondere kleiner 1,9 und besonders bevorzugt von kleiner 1,7 oder kleiner 1,5, auf. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht  $M_W$  geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_N$ .

Besonders geeignete reaktive Polyisobutene sind z. B. die Glissopal-Marken der BASF AG, insbesondere Glissopal 1000 ( $M_N = 1\ 000$ ) und Glissopal V 33 ( $M_N = 550$ ) und Glissopal 2300 ( $M_N = 2\ 300$ ) und deren Mischungen. Andere zahlenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche eingestellt werden.

Komponente A ist bevorzugt eine aschefrei verbrennende N-Acylverbindung, die sich von einer mit einem Homo- oder Copolymerrest substituierten polaren Gruppierung (g) ableitet. Bevorzugte polare Gruppierungen (g) und bevorzugte hydrophobe Kohlenwasserstoffreste sind dabei die zuvor genannten. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der aschefrei verbrennenden Acylverbindung um eine von Polyalkenylbernsteinsäureanhydriden und speziell von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydriden abgeleitete N-Acylverbindung. Von besonderem Interesse sind hierbei N-Acylverbindungen, die durch Umsetzung des Anhydrids mit aliphatischen Polyaminen, wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, erhältlich sind. Derartige N-Acylverbindungen sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Das Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid ist beispielsweise durch Umsetzung von konventionellem oder reaktivem Polyisobuten mit  $M_N = 300$  bis 5 000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich.

Die aschefrei verbrennende acylierte Stickstoffverbindung mit polarer Gruppierung (g) ist beispielsweise durch die Umsetzung einer mit einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest substituierten Carbonsäure oder eines mit einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest substituierten Carbonsäurederivats mit einem Amin, das wenigstens eine NH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppe besitzt, erhältlich. Vorzugsweise wird ein Carbonsäureanhydrid umgesetzt.

45 Wie vorstehend ausgeführt, handelt es sich bei der Carbonsäure bzw. bei dem Carbonsäurederivat besonders bevorzugt um eine Dicarbonsäure bzw. um ein Dicarbonsäurederivat, vorzugsweise um ein



Dicarbonsäureanhydrid, insbesondere um eine Bernsteinsäure bzw. um ein Bernsteinsäurederivat, vorzugsweise um ein Bernsteinsäureanhydrid. Bevorzugt sind dabei Polyalkenylbernsteinsäuren bzw. Polyalkenylbernsteinsäurederivate, vorzugsweise Polyalkenylbernsteinsäureanhydride, speziell Polyisobutenbernsteinsäureanhydrid.

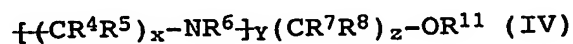
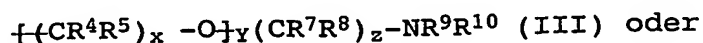
Bei der Umsetzung von Dicarbonsäuren bzw. ihren Derivaten, insbesondere bei Dicarbonsäureanhydriden, mit Aminen können Produktgemische entstehen, die Dicarbonsäuremonoamide, Dicarbonsäurediamide, Ammoniumsalze von Dicarbonsäuremonoamide, Dicarbonsäuremonoamidmonoester, Amidine sowie Dicarbonsäuremono- und -diimide umfassen. Als Komponente A geeignet sind dabei sowohl die einzelnen genannten Acylierungsprodukte als auch deren Gemische. Bevorzugt werden jedoch Dicarbonsäureimide, insbesondere Dicarbonsäuremonoimide.

Für die Umsetzung mit der Carbonsäure bzw. dem Carbonsäurederivat geeignete Amine sind sowohl Monoamine, d. h. Amine mit nur einer Aminofunktion im Molekül, als auch Polyamine, d. h. solche mit wenigstens zwei Aminofunktionen im Molekül, geeignet.

Geeignete Monoamine sind sowohl primäre als auch sekundäre aliphatische Amine mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Propylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Octylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, N-Methylcyclohexylamin, N-Ethylcyclohexylamin, Piperidin, Piperazin und Morpholin. Geeignet sind auch Gemische von Monoaminen, insbesondere großtechnisch zugänglicher Amingemische, wie Fettamine, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Kapitel "Amines, aliphatic" beschrieben werden, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Vorzugsweise werden jedoch Polyamine eingesetzt.

Geeignete Polyamine sind beispielsweise solche der Formel  $NR^1R^2R^3$ , worin wenigstens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$  für einen Rest der folgenden Formeln II, III oder IV steht



worin

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^{11}$  jeweils unabhängig für H oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl stehen,

5

$R^9$  und  $R^{10}$  jeweils unabhängig für H,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Hydroxyalkyl stehen,

10  $x$  und  $z$  jeweils unabhängig für eine Zahl von 1 bis 8 stehen und  
 $y$  für eine Zahl von 0 bis 8 steht.

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^{11}$  stehen vorzugsweise für H oder Methyl.

15 Diejenigen Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$ , die nicht für einen Rest der Formel II, III oder IV stehen, stehen vorzugsweise für H,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Hydroxyalkyl oder für  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, wobei wenigstens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  für H stehen muss.

20 In vorstehender Definition für die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^{11}$  steht  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl insbesondere für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

25  $C_1$ - $C_6$ -Hydroxyalkyl steht insbesondere für die mit einer Hydroxygruppe substituierten vorstehend genannten  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl-Reste.

$C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl steht insbesondere für Cyclopropyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl und Cyclooctyl.

30

Besonders bevorzugt stehen  $R^1$  und  $R^2$  für H und  $R^3$  steht für einen Rest der Formel I, worin  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^{10}$  für H stehen.

Geeignete Polyamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Diethylen-  
35 triamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Propylendiamin, Dipropylentriamin, Tripropylenetetramin, Tetrapropylenpentamin, Pentapropylenhexamin, Butylendiamin, Dibutylentriamin, Tributylentetramin, Tetrabutylenpentamin, Pentabutylhexamin, N,N-Dimethylmethylen-diamin, N,N-Diethylmethylen-dia-  
40 min, N,N-Dipropylmethylen-diamin, N,N-Dimethylethylen-1,2-diamin, N,N-Diethylethylen-1,2-diamin, N,N-Dipropylethylen-1,2-diamin, N,N-Dimethylpropylen-1,3-diamin, N,N-Diethylpropylen-1,3-diamin, N,N-Dipropylpropylen-1,3-diamin, N,N-Dimethylbutylen-1,4-diamin, N,N-Diethylbutylen-1,4-diamin, N,N-Dipropylbutylen-1,4-diamin,  
45 N,N-Dimethylpentylen-1,3-diamin, N,N-Diethylpentylen-1,5-diamin, N,N-Dipropylpentylen-1,5-diamin, N,N-Dimethylhexylen-1,6-diamin, N,N-Diethylhexylen-1,6-diamin, N,N-Dipropylhexylen-1,6-diamin,

## 10

Bis[(N,N-Dimethylamino)methyl]amin, Bis[(N,N-Diethylamino)methyl]amin, Bis[(N,N-Dipropylamino)methyl]amin, Bis[2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]amin, Bis[2-(N,N-Dipropylamino)ethyl]amin, Bis[3-(N,N-Dimethylamino)propyl]amin, Bis[3-(N,N-Diethylamino)propyl]amin, Bis[3-(N,N-Dipropylamino)propyl]amin, Bis[4-(N,N-Dimethylamino)butyl]amin, Bis[4-(N,N-Diethylamino)butyl]amin, Bis[4-(N,N-Dipropylamino)butyl]amin, Bis[5-(N,N-Dimethylamino)pentyl]amin, Bis[5-(N,N-Diethylamino)pentyl]amin, Bis[5-(N,N-Dipropylamino)pentyl]amin, Bis[6-(N,N-Dimethylamino)hexyl]amin, Bis[6-(N,N-Diethylamino)hexyl]amin, Bis[6-(N,N-Dipropylamino)hexyl]amin und dergleichen. Derartige Polyamide sind in Kirk-Othmers "Encyclopedia of Chemical Technology", 2. Auflage, Band 7, Seiten 22 bis 37, Interscience Publishers, New York (1965, Kapitel "Ethylenamines" beschrieben.

15

Verfahren zur Herstellung der oben genannten N-Acylverbindungen sind dem Fachmann bekannt. Ein besonders geeignetes Verfahren zur Herstellung von Polyalkenylsuccinimiden ist in der deutschen Patentanmeldung DE-A-10123553.4 beschrieben, worauf hiermit in vol-  
20 lem Umfang Bezug genommen wird. Dabei wird ein Polyalkenylbernsteinsäureanhydrid zuerst mit einem Alkohol oder einem Phenol und anschließend mit einem Amin umgesetzt. Alternativ wird das Polyalkenylbernsteinsäureanhydrid mit dem Amin in Gegenwart eines Alkohols oder eines Phenols umgesetzt.

25

Zur Herstellung von Polyalkenylbernsteinsäureimiden geeignete Alkohole sind vorzugsweise einwertig; geeignet sind jedoch auch mehrwertige Alkohole.

30 Bevorzugt werden einwertige Alkohole mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen verwendet, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sec-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, 2-Hydroxymethylfuran, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Vinylcarbinol, Cyclohexanol, n-Hexanol, 6-Caprylalkohol, 2-Ethylhexanol, N-Decanol, Laurylalko-  
35 hol, Isooctylalkohol und deren Gemische. Bevorzugte Alkohole sind solche mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist 2-Ethylhexanol.

Geeignete Phenole umfassen Phenol, Naphthol, (o,p)-Alkylphenole  
40 und Salicylsäure.

Verfahren zur Herstellung von Polyalkenyl-substituierten Carbonsäuren bzw. deren Derivate sind bekannt. So beschreibt die deutsche Patentanmeldung DE-A-10123553.4 die Herstellung einer Poly-  
45 olefin-substituierten Carbonsäure bzw. eines Derivats davon durch die Umsetzung eines Polyalkens mit einer einfach ungesättigten

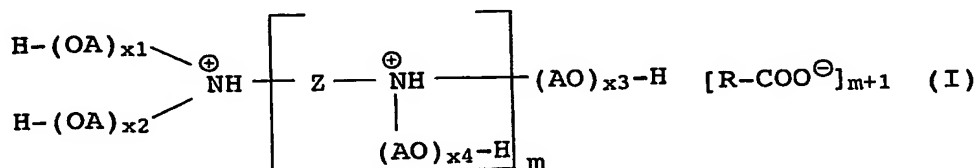
## 11

Säure oder ihrem Derivat, wobei sich in einer en-Reaktion das Polyalkylen an die Doppelbindung der Säurekomponente anlagert.

Bei Komponente B handelt es sich vorzugsweise um eine mit Aminen teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure.

Besonders bevorzugt umfasst Komponente B wenigstens ein Fettsäuresalz der Formel I

10



15

worin

R für C<sub>7</sub>-C<sub>23</sub>-Alkyl oder ein- oder mehrfach ungesättigtes C<sub>7</sub>-C<sub>23</sub>-Alkenyl, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxygruppen substituiert sind, steht;

A für C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen steht;

Z für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylen steht;

m für eine Zahl von 0 bis 5 steht; und

x<sup>1</sup>, x<sup>2</sup>, x<sup>3</sup> und x<sup>4</sup> jeweils unabhängig für eine Zahl von 0 bis 24 stehen, wobei wenigstens ein x nicht für 0 steht,

und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Fettsäure RCOOH, worin R wie vorstehend definiert ist.

35

Derartige Fettsäuresalze sind beispielsweise in der WO 01/38463 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Der im Carboxylat-Anion RCOO<sup>-</sup> bzw. in der Fettsäure RCOOH auftretende längerkettige Rest R bezeichnet beispielsweise verzweigte oder vorzugsweise lineare C<sub>7</sub>- bis C<sub>23</sub>-, vorzugsweise C<sub>11</sub>- bis C<sub>21</sub>-, vor allem C<sub>15</sub>- bis C<sub>19</sub>-Alkylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können. Beispiele für zugrundeliegende Carbonsäuren sind Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, iso-Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Pal-

## 12

mitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure) und Eicosansäure. Die genannten Säuren können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Es können auch Mischungen der genannten Säuren den Carboxylat-Anionen zugrundeliegen.

5

Der im Carboxylat-Anion  $\text{RCOO}^-$  bzw. in der Fettsäure  $\text{RCOOH}$  auftretende längerkettige Rest R bezeichnet jedoch vorzugsweise ein- oder mehrfach ungesättigte  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{23}$ -Reste, insbesondere ein- oder mehrfach ungesättigte  $\text{C}_{11}$ - bis  $\text{C}_{21}$ -, vor allem  $\text{C}_{15}$ - bis

10 

$\text{C}_{19}$ -Alkenylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können. Diese ungesättigten Reste sind vorzugsweise linear. Bei mehrfach ungesättigten Alkenylgruppen enthalten diese vorzugsweise zwei oder drei Doppelbindungen. Beispiele für zugrundeliegende Carbonsäuren sind Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolsäure

15 

und Linolensäure. Besonders gute Ergebnisse erzielt man mit Ölsäure. Es können auch Mischungen solcher ungesättigten Carbonsäuren untereinander und auch mit den oben genannten gesättigten Carbonsäuren den Carboxylat-Anionen zugrundeliegen. Derartige Mischungen sind beispielsweise Tallöl, Tallölfettsäure und Rüböl-

20 

fettsäure. Die genannten ungesättigten Carbonsäuren und die genannten Mischungen sind in der Regel natürlichen Ursprungs.

Die Alkylengruppierung A in Verbindungen der Formel I leitet sich vorzugsweise von entsprechenden Alkylenoxiden wie Ethylenoxid,

25 

1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und cis- oder trans-2,3-Butylenoxid ab. Sie kann jedoch auch für 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen oder 1,8-Octylen stehen. A kann ebenfalls eine Mischung aus verschiedenen der genannten Gruppierungen darstellen. Besonders bevorzugt werden für A Ethylen-, 1,2-Propylen- oder

30 

1,2-Butylen-Gruppen.

Die Variable Z bedeutet insbesondere  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylengruppierungen wie Methylen, 1,2-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen oder

35 

2,3-Butylen,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkylengruppierungen wie 1,3-Cyclopentyliden oder 1,3- oder 1,4-Cyclohexyliden oder  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_8$ -Arylen- oder -Arylalkylengruppierungen wie 1,3- oder 1,4-Phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen oder 1,3- oder 1,4-Bismethylenphenylen.

Die Variable Z bedeutet jedoch vorzugsweise Polymethylengruppie-

40 

rungen der Formel  $-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 2$  bis 8, insbesondere mit  $n = 2$  bis 6, also insbesondere 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen und 1,6-Hexylen, daneben aber auch 1,7-Heptylen und 1,8-Octylen.

45 

Steht die Variable m für 0, liegen in der Regel, abhängig von der Summe ( $\Sigma$ ) aller Variablen  $x^1$ ,  $x^2$  und  $x^3$ , Mischungen aus Mono-, Di- und/oder Trialkanolaminen oder reine Trialkanolamine den erfin-

## 13

5 dungsgemäß verwendeten Fettsäuresalzen als kationische Komponente zugrunde. Beispiele für solche Alkanolamine sind Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin sowie die zugehörigen Mischungen. In dieser Gruppe ist das Ölsäuresalz von Triethanolamin  $[(x^1+x^2+x^3) = 3; A = \text{Ethylen}]$  von besonderem Interesse.

10 Die Variable m steht jedoch vorzugsweise für die Zahl 1 oder 2. Für m = 1 liegen vollständig und/oder teilweise alkoxylierte Alkylendiamine wie 1,2-Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin oder 1,4-Butylendiamin zugrunde. Für m = 2 liegen meist vollständig und/oder teilweise alkoxylierte Dialkylentriamine wie Di-(1,2-ethylen)-triamin, Di-(1,3-propylen)-triamin oder Di-(1,4-butylen)-triamin zugrunde. In dieser Gruppe sind die Bis-  
15 Ölsäuresalze von N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxyethyl)-1,2-ethylendiamin ( $\Sigma x = 4$ ) und N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxypropyl)-1,2-ethylendiamin ( $\Sigma x = 4$ ) sowie die Tris-Ölsäuresalze von mit 4 bis 5 mol Ethylenoxid oder 1,2-Propylenoxid umgesetztem Di-(1,2-ethylen)-triamin von besonderem Interesse.

20 Es ist jedoch auch möglich, höhere Homologe der genannten Alkylendiamine und Dialkylentriamine wie beispielsweise Triethylentetramin (m = 3), Tetraethylenpentamin (m = 4) oder Pentaethylenhexamin (m = 5) als Aminkomponente für die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäuresalze zugrundezulegen.  
25

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Anzahl x, d. h. die Summe aus  $x^1$ ,  $x^2$ ,  $x^3$  und  $x^4$  ( $\Sigma x$ ), der eingeführten Alkylenoxid-Einheiten (OA) pro Amin-Molekül von der Anzahl der N-H-Bindungen  
30 im zugrundeliegenden Amin abhängig und kann der Anzahl der N-H-Bindungen entsprechen ( $\Sigma x = m+3$ ). Es können jedoch auch mehr oder weniger OA-Einheiten eingebaut werden. Bei überstöchiometrischem Einbau ist eine Dreifachalkoxylierung pro N-H-Bindung [300% von (m+3)] im Hinblick auf die Eigenschaften der resultierenden Fett-  
35 säuresalze eine bevorzugte Obergrenze. Bei unterstöchiometrischem Einbau ist eine im statistischen Mittel 50%ige Alkoxylierung [50% von (m+3)] eine entsprechende bevorzugte Untergrenze; hierbei liegen dann meist Mischungen aus Spezies mit verschiedenen hohen Alkoxylierungsgraden vor.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat die Summe ( $\Sigma$ ) aller Variablen x einen Wert von 75% bis 125% von (m+3).

45

## 14

Die Fettsäuresalze der allgemeinen Formel I lassen sich üblicherweise leicht durch Alkoxylierung der zugrundeliegenden Amine nach üblichen Methoden und nachfolgende Neutralisation mit den Fettsäuren der Formel  $\text{RCOOH}$  herstellen.

5

Bei Verwendung von  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylenoxiden wird die Alkoxylierung zweckmäßigerweise für die Einführung der ersten Alkylenoxid-Einheit in die N-H-Bindung in Gegenwart von geringen Mengen Wasser (meist 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem

10 Amin) ohne Katalysator bei Temperaturen von 80 bis 140 °C und für die Einführung weiterer Alkylenoxid-Einheiten unter Ausschluß von Wasser in Gegenwart von basischen Katalysatoren wie Alkalimetallhydroxiden, z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, bei Temperaturen von 100 bis 150°C durchgeführt.

15

Die Neutralisation erfolgt in der Regel durch Erhitzen des so erhaltenen alkoxylierten Amins mit der entsprechenden stöchiometrischen oder leicht unterstöchiometrischen Menge (d.h. 90 bis 100 %, insbesondere 95 bis 100 % der Theorie) an Fettsäure auf Tempe-

20 raturen von 30 bis 100°C, insbesondere 40 bis 80°C, für eine Zeitdauer von 15 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere 30 Minuten bis 5 Stunden. Die Neutralisationsreaktion sollte so geführt werden, daß keine Carbonsäureester-Anteile im Produkt entstehen. In vielen Fällen können sowohl das alkoxylierte Amin als auch die Fettsäure als Flüssigkeiten eingesetzt werden, was die Umsetzung zum entsprechenden Fettsäuresalz besonders einfach gestaltet. Die Reihenfolge des Zusammengebens von alkoxyliertem Amin und Fettsäure ist unkritisch, d.h. man kann sowohl das alkoxylierte Amin vorlegen und die Fettsäure zugeben als auch die Fettsäure vorlegen und das alkoxylierte Amin zugeben.

30

Es ist im Prinzip jedoch auch möglich, das alkoxylierte Amin und die Fettsäure als Einzelkomponenten den Additivkonzentraten oder den Mineralölprodukten zuzugeben und die Salzbildung dort erfolgen zu lassen.

35

Das Molverhältnis von Komponente A zu Komponente B im Additivgemisch beträgt vorzugsweise 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt 1:6 bis 6:1 und insbesondere 1:4 bis 4:1.

40

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des vorstehend beschriebenen Additivgemischs zur Additivierung von Kraftstoff- und Schmierstoffzusammensetzungen.

45

Geeignete Kraftstoffe sind Ottokraftstoffe und Mitteldestillate, wie Dieselkraftstoff, Heizöl oder Kerosin, wobei Dieselkraftstoff bevorzugt ist.

- 5 Bei den Dieselkraftstoffen handelt es sich beispielsweise um Erdölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400°C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360°C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch sogenannte "Ultra Low Sulphur Diesel" oder "City Diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345°C und einen Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285°C und einen Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen Dieselkraftstoffen sind solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ("gas to liquid (GTL) Kraftstoffe) erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Dieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.
- 10
- 15
- 20 Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additivgemisch zur Additivierung von Dieselkraftstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt, d. h. mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel verwendet.
- 25

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additivgemisch zur Verringerung der verbrennungsbedingten Koksablagerungen im Bereich des Einspritzsystems von Dieselmotoren mit und ohne Kraftstoffdirekteinspritzung, vorzugsweise von Dieselmotoren mit Kraftstoffdirekteinspritzung, verwendet.

30

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additivgemisch auch zur Verringerung der korrodierenden Wirkung eines Kraftstoffs verwendet.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Kraftstoffs und eine wirksame Menge des erfindungsgemäßen Additivgemischs sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff. Bezüglich der bevorzugten Kraftstoffe wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

40

Das erfindungsgemäße Additivgemisch liegt im Kraftstoff vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 1000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 10 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 50 bis 200 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des additivierten Kraftstoffs, vor.

45



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine wirksame Menge eines erfindungsgemäßen Additivgemischs, einen Schmierstoff sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

5

Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Additivkonzentrat, enthaltend das erfindungsgemäße Additivgemisch, wenigstens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

10

Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin, Naphtha oder Brightstock. Geeignet sind darüberhinaus aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Bei Mitteldestillaten, insbesondere bei Dieselkraftstoffen bevorzugt verwendete

15

Verdünnungsmittel sind Naphtha, Kerosin, Dieselkraftstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Solvent Naphtha schwer, Solveso® oder Shellsol® sowie Gemische dieser Lösungs- und Verdünnungsmittel.

20

Das erfindungsgemäße Additivgemisch liegt in den Konzentraten vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, vor.

25

Geeignete Zusatzstoffe, die im erfindungsgemäßen Kraftstoff bzw. Konzentrat neben den erfindungsgemäßen Additivgemischen enthalten sein können, insbesondere für Dieselkraftstoffe, umfassen Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Dehazer, Demulgatoren, Schaumver-

30

hinderer ("Antifoam"), Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, multifunktionelle Stabilisatoren, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Farbstoffe, Marker, Lösungsvermittler, Antistatika, andere übliche Schmierfähigkeitsverbesserer, die Kälteeigenschaften verbessernde Additive, wie Fließverbesserer ("MDFI"),

35

Paraffindispersgatoren ("WASA") und die Kombination der beiden zuletzt genannten Additive ("WAFI").

Zu den üblichen Schmierfähigkeitsverbesserern gehören beispielsweise Carbonsäuren, speziell Fettsäuren, deren Ester, speziell

40

mit Polyolen, Gemische dieser Säuren und Ester, aschefrei verbrennende N-Acylverbindungen, wie Polyalkenylbernsteinsäureamide, Gemische der vorgenannten Säuren und/oder Ester mit diesen N-Acylverbindungen, wie sie beispielsweise in der WO 96/23855 beschrieben sind, Bis(hydroxyalkyl)fettamine oder Hydroxyacetamide.

45

Zu den geeigneten Fließverbesserern gehören beispielsweise öllösliche, polare Stickstoffverbindungen, wie Ammoniumsalze und/oder Amide von Mono- oder Polycarbonsäuren oder Sulfonsäuren und deren Gemische mit Copolymeren von Ethylen und ungesättigten Carbonsäureestern und gegebenenfalls Kammpolymeren, wie sie in der WO 95/33805 beschrieben sind.

Die synergistisch wirksame Kombination der Komponenten A und B im erfindungsgemäßen Additivgemisch führt zu einer deutlichen Verbesserung der Schmierfähigkeit von mit ihm additivierten Kraftstoffen und zu einer deutlichen Reduzierung der Korrosionswirkung von Kraftstoffen und der Düsenverkokung im Vergleich zu Additiven des Standes der Technik.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken.

#### Beispiele

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden mit folgenden Kraftstoffen durchgeführt:

- Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit einem Schwefelgehalt von 48 ppm: *Diesel I*
- 25 - Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit einem Schwefelgehalt von 15 ppm (ULSD): *Diesel II*
- Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit einem Schwefelgehalt von 4 ppm (MK1): *Diesel III*
- Blend aus 5% Biodiesel in 95% *Diesel I*: *Blend I*
- 30 - Blend aus 8% Ethanol in 91% *Diesel I* (1% Stabilisatorpaket): *Blend II*
- Gas to Liquid-Kraftstoff: *GTL*
- Blend aus 20% *GTL* in 80% *Diesel I*: *Blend III*

1. Synthese der Komponenten des Additivgemischs

#### 1.1 Synthese eines Polyisobuten-succinimids (*Detergens I*)

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 630 g Polyisobutenbernsteinsäureanhydrid (Molekulargewicht des Polyisobutens: 1000) (Verseifungszahl 95) mit 0,2 bis 2 Mol 2-Ethylhexanol gemischt und innerhalb von 20 Minuten auf 80 °C bis 160 °C erwärmt. Es wurden 105 g (0,55 Mol) Tetraethylenpentinamin zugesetzt. Man ließ bei 150 °C bis 180 °C 90 bis 180 Minuten rühren. Der Alkohol wurde anschließend im Vakuum entfernt.

1.2 Synthese eines Schmierfähigkeitsverbesserers (*Lubricity I*)

58,4 g (0,2 mol) N,N,N',N'-Tetrakis-(2'-hydroxypropyl)-1,2-ethylendiamin (erhalten aus 1,2-Ethylendiamin und 4 mol Propylenoxid in Gegenwart von 3 Gew.-% Wasser bezogen auf die Menge des eingesetzten Amins) wurden auf 60-80 °C erwärmt und innerhalb von zwei Stunden unter Rühren mit 110,4 (0,4 mol) Ölsäure versetzt. Dabei fiel der pH-Wert nicht unter 7. Anschließend wurde noch zwei Stunden gerührt. Das erhaltene Produkt besaß einen N-Titer von 2,39 mmol/g.

## 2. Motorenversuche

Neben den erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Detergens I* und *Lubricity I* wurden marktübliche Detergentien auf Basis von Polyisobutensuccinimid mit der Bezeichnung *Detergens II* und marktübliche Schmierfähigkeitsverbesserer auf Säure-Basis mit der Bezeichnung *Lubricity II* bzw. auf Ester-Basis mit der Bezeichnung *Lubricity III* eingesetzt und deren Performance mit den erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Detergens I* und *Lubricity I* verglichen.

## 2.1 Düsenverkokung im Peugeot XUD 9 gemäß CEC-F23-A01

Die Durchflußreduzierung bei 0.1 mm Nadelhub ("flow restriction") der o.g. unadditivierten Basis-Kraftstoffe und Kraftstoff-Blends wurde in einem Peugeot XUD 9-Prüfmotor im Rahmen des derzeitigen 10 h-Testprozederes gemäß CEC-F23-A01 ermittelt und mit der bei Einsatz der additivierten Kraftstoffe und Kraftstoff-Blends beobachteten Düsenverkokung verglichen. Die additivierten Kraftstoffe bzw. Blends wurden durch Zugabe der o.g. Kombinationen aus jeweils 80 mg/kg *Detergens I-II* und 120 mg/kg der Schmierfähigkeitsverbesserer *Lubricity I-III* erhalten.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Kraftstoff	Detergens	Schmierfähigkeitsverbesserer	Durchflußreduzierung bei 0.1 mm Nadelhub [%]	Veränderungen **
<i>Diesel I</i>	0	0	91,6	
<i>Diesel II</i>	0	0	91,3	
<i>Diesel III</i>	0	0	90,5	
<i>Blend I</i>	0	0	91,6	
<i>Blend II</i>	0	0	90,0	
<i>GTL</i>	0	0	89,9	

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähig- keitsver- besserer	Durchflußre- duzierung bei 0.1 mm Nadel- hub [%]	Verände- rungen **
5	<i>Blend III</i>	0	0	90,3	
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	0	64,7	
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	0	68,2	
	<i>Diesel III</i>	<i>Detergens I</i>	0	69,4	
10	<i>Blend I</i>	<i>Detergens I</i>	0	74,5	
	<i>Blend II</i>	<i>Detergens I</i>	0	72,3	
	<i>GTL</i>	<i>Detergens I</i>	0	71,4	
	<i>Blend III</i>	<i>Detergens I</i>	0	68,9	
15	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	57,6	$\Delta = 7,1$
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	62,7	$\Delta = 5,5$
	<i>Diesel III</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	60,6	$\Delta = 8,8$
	<i>Blend I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	68,0	$\Delta = 6,5$
20	<i>Blend II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	64,7	$\Delta = 7,6$
	<i>GTL</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	65,1	$\Delta = 6,3$
	<i>Blend III</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	62,3	$\Delta = 6,6$
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens II</i>	0	70,8	
25	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens II</i>	0	73,9	
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity II</i>	71,2	$\Delta = -0,4$
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity II</i>	75,0	$\Delta = -1,1$
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity III</i>	70,8	$\Delta = 0,0$
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens II</i>	<i>Lubricity III</i>	73,7	$\Delta = 0,2$

\*\* Differenzen zu der gemessenen Durchflußreduzierung ohne Schmierfähigkeitsverbesserer

- 30 Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Detergens I* und *Lubricity I* zeigten im Vergleich zu den allein mit *Detergens I* erhaltenen Testergebnissen eine um 6-9% verbesserte Performance. Mit anderen Kombinationen wurden keine signifikanten Änderungen beobachtet.

### 35 2.2 Korrosionstests gemäß ASTM D 665 A/B

- 40 Das Korrosionsverhalten der o.g. unadditivierten Basis-Kraftstoffe und Kraftstoff-Blends wurde in Stahlringtests gemäß ASTM D 665 A in destilliertem Wasser sowie ASTM D 665 B in synthetischem Salzwasser geprüft und mit dem bei Einsatz der additivierten Kraftstoffe und Kraftstoff-Blends beobachteten Korrosionsverhalten verglichen.

- 45 Die additivierten Kraftstoffe bzw. Blends wurden durch Zugabe der o.g. Kombinationen aus jeweils 80 mg/kg *Detergens I-II* und 120 mg/kg der Schmierfähigkeitsverbesserer *Lubricity I-III* erhalten.

Die Bewertung der Testresultate erfolgte gemäß NACE TM-01-72, entsprechend

A	≅ 100% rostfrei
5 B++	≅ 0.1% oder weniger der Gesamtfläche verrostet
B+	≅ 0.1 - 5% der Gesamtfläche verrostet
B	≅ 5 - 25% der Gesamtfläche verrostet
C	≅ 25 - 50% der Gesamtfläche verrostet
D	≅ 50 - 75% der Gesamtfläche verrostet
10 E	≅ 75 - 100% der Gesamtfläche verrostet

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähigkeitsverbesserer	Test gemäß ASTM D	Korrosionsverhalten gemäß NACE TM-01-72**
15	Diesel I	0	0	665 A	C
20	Diesel II	0	0	665 A	B
	Diesel III	0	0	665 A	B+
	Blend I	0	0	665 A	C
	Blend II	0	0	665 A	D
	GTL	0	0	665 A	C
25	Blend III	0	0	665 A	C
	Diesel I	Detergens I	0	665 A	B+
	Diesel II	Detergens I	0	665 A	B++
	Diesel III	Detergens I	0	665 A	A
30	Blend I	Detergens I	0	665 A	B+
	Blend II	Detergens I	0	665 A	B
	GTL	Detergens I	0	665 A	B+
	Blend III	Detergens I	0	665 A	B+
35	Diesel I	Detergens I	Lubricity I	665 A	A
	Diesel II	Detergens I	Lubricity I	665 A	A
	Diesel III	Detergens I	Lubricity I	665 A	A
	Blend I	Detergens I	Lubricity I	665 A	A
	Blend II	Detergens I	Lubricity I	665 A	A
	GTL	Detergens I	Lubricity I	665 A	A
40	Blend III	Detergens I	Lubricity I	665 A	A
	Diesel I	Detergens II	0	665 A	C
	Diesel II	Detergens II	0	665 A	B+
	Diesel I	Detergens II	Lubricity II	665 A	B
	Diesel II	Detergens II	Lubricity II	665 A	B+
45	Diesel I	Detergens II	Lubricity III	665 A	B++
	Diesel II	Detergens II	Lubricity III	665 A	B+
	Diesel I	0	0	665 B	E

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähig- keitsver- besserer	Test gemäß ASTM D	Korro- sionsver- halten gemäß NACE TM-01-72**
5	<i>Diesel II</i>	0	0	665 B	E
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 B	C
	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	0	665 B	B
	<i>Diesel I</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 B	B++
10	<i>Diesel II</i>	<i>Detergens I</i>	<i>Lubricity I</i>	665 B	A

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus *Detergens I* und *Lubricity I* zeigten im Vergleich zu den allein mit *Detergens I* erhaltenen Testergebnissen eine nochmals deutlich verbesserte Performance. Geringere Verbesserungen wurden mit den geprüften anderen Kombinationen beobachtet.

### 2.3 Bestimmung der Schmierfähigkeit gemäß HFRR

Die Schmierfähigkeit der unadditivierten Basis-Kraftstoffe und Kraftstoff-Blends wurde in HFRR-Tests gemäß ASTM D 6079-99 geprüft und verglichen mit der bei Einsatz der additivierten Kraftstoffe und Kraftstoff-Blends beobachteten Schmierfähigkeit.

Die additivierten Kraftstoffe bzw. Blends wurden durch Zugabe der o.g. Kombinationen aus jeweils 80 mg/kg *Detergens I* und 120 mg/kg Schmierfähigkeitsverbesserer *Lubricity I* erhalten. In der nachfolgenden Tabelle gezeigt ist der jeweils ermittelte WS1.4 [ $\mu\text{m}$ ], der die Größe der Verschleißnarbe repräsentiert.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähig- keitsverbesserer	WS1.4 [ $\mu\text{m}$ ]	Relative Verbesse- rung [ $\mu\text{m}$ ] **
35	<i>Diesel I</i>	0	0	633	
	<i>Diesel II</i>	0	0	590	
	<i>Diesel III</i>	0	0	611	
40	<i>Blend I</i>	0	0	251	
	<i>Blend II</i>	0	0	669	
	<i>GTL</i>	0	0	650	
	<i>Blend III</i>	0	0	663	
45	<i>Diesel I</i>	0	<i>Lubricity I</i>	389	
	<i>Diesel II</i>	0	<i>Lubricity I</i>	440	
	<i>Diesel III</i>	0	<i>Lubricity I</i>	470	
	<i>Blend I</i>	0	<i>Lubricity I</i>	268	

22

	Kraftstoff	Detergens	Schmierfähig- keitsverbesserer	WS1.4 [ $\mu\text{m}$ ]	Relative Verbesserung [ $\mu\text{m}$ ] **
5	Blend II	0	Lubricity I	520	
	GTL	0	Lubricity I	420	
	Blend III	0	Lubricity I	403	
10	Diesel I	Detergens I	Lubricity I	368	$\Delta = 21$
	Diesel II	Detergens I	Lubricity I	427	$\Delta = 13$
	Diesel III	Detergens I	Lubricity I	445	$\Delta = 25$
	Blend I	Detergens I	Lubricity I	252	$\Delta = 16$
	Blend II	Detergens I	Lubricity I	499	$\Delta = 21$
	GTL	Detergens I	Lubricity I	415	$\Delta = 5$
	Blend III	Detergens I	Lubricity I	387	$\Delta = 16$

15

\*\* Differenzen zu dem gemessenen WS1.4-Werten in [ $\mu\text{m}$ ] ohne Detergens

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Detergens I und Lubricity I zeigten im Vergleich zu den allein mit Lubricity I erhaltenen Testergebnissen eine um 5-25  $\mu\text{m}$  verbesserte Performance.

25

30

712/sk

35

40

45

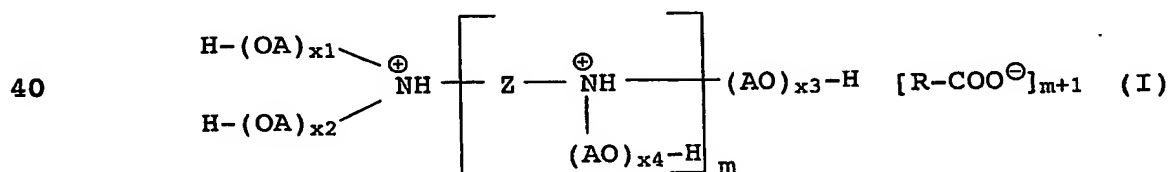
## Patentansprüche

- 5 1. Additivgemisch, enthaltend
- 10 i) als Komponente A wenigstens ein Additiv mit Detergenswirkung, welches mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 85 bis 20000 und mindestens eine polare Kopfgruppe aufweist,
- 15 ii) als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure.
2. Additivgemisch nach Anspruch 1, wobei die polare Kopfgruppe von Komponente A ausgewählt ist unter
- 20 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 25 (b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen,
- 30 (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 35 (d) Polyoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbatgruppen terminiert sind,
- (e) Carbonsäureestergruppen,
- (f) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyamino erzeugte Gruppierungen und
- 40 (g) aus Carbonsäureanhydriden abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen.



## 2

3. Additivgemisch nach Anspruch 2, wobei Komponente A eine aschefrei verbrennende acylierte Stickstoffverbindung ist.
- 5 4. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kohlenwasserstoffrest ein Homo- oder Copolymerrest ist, dessen Wiederholungseinheiten von Monomeren abgeleitet sind, die ausgewählt sind unter Propen, n-Buten und Isobuten und Gemischen davon.
- 10 5. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente A durch die Umsetzung einer Carbonsäure oder eines Carbonsäurederivats mit einem Amin, das wenigstens eine NH-Gruppe besitzt, erhältlich ist.
- 15 6. Additivgemisch nach Anspruch 5, wobei es sich bei der Carbonsäure bzw. bei dem Carbonsäurederivat um eine Dicarbonsäure bzw. um ein Dicarbonsäurederivat handelt.
- 20 7. Additivgemisch nach Anspruch 6, wobei es sich bei der Carbonsäure bzw. bei dem Carbonsäurederivat um eine Polyalkenylbernsteinsäure bzw. um ein Polyalkenylbernsteinsäurederivat handelt.
- 25 8. Additivgemisch nach einem Anspruch 7, wobei Komponente A wenigstens ein Polyalkenylsuccinimid umfasst.
9. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kohlenwasserstoffrest von reaktivem Polyisobuten abgeleitet ist.
- 30 10. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Komponente B die Fettsäure mit wenigstens einem Amin neutralisiert ist.
- 35 11. Additivgemisch nach Anspruch 10, wobei Komponente B wenigstens ein Fettsäuresalz der Formel I



45      worin

- R für C<sub>7</sub>-C<sub>23</sub>-Alkyl oder ein- oder mehrfach ungesättigtes C<sub>7</sub>-C<sub>23</sub>-Alkenyl, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxygruppen substituiert sind, steht;
- 5 A für C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen steht;
- Z für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen oder C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkylen steht;
- 10 m für eine Zahl von 0 bis 5 steht; und
- x<sup>1</sup>, x<sup>2</sup>, x<sup>3</sup> und x<sup>4</sup> jeweils unabhängig für eine Zahl von 0 bis 24 stehen, wobei wenigstens ein x nicht für 0 steht,
- 15 und gegebenenfalls wenigstens eine weitere Fettsäure RCOOH, worin R wie vorstehend definiert ist,
- umfasst.
- 20 12. Additivgemisch nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente A und Komponente B in einem Molverhältnis von 1:10 bis 10:1 vorliegen.
13. Verwendung des Additivgemisches, das wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert ist, zur Additivierung von Kraftstoff- und Schmierstoffzusammensetzungen.
- 25 14. Verwendung nach Anspruch 13, zur Verringerung der verbrennungsbedingten Koksablagerungen im Bereich des Einspritzsystems von Dieselmotoren mit und ohne Kraftstoffdirekteinspritzung.
- 30 15. Verwendung nach Anspruch 13, zur Verringerung der korrodierenden Wirkung eines Kraftstoffs.
- 35 16. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Kraftstoffs und eine wirksame Menge eines Additivgemischs gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 12 und gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.
- 40 17. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 16 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei es sich bei dem Kraftstoff um Dieseldieselkraftstoff, Heizöl oder Kerosin handelt.
- 45

18. Kraftstoffzusammensetzung oder Verwendung nach Anspruch 17,  
wobei der Dieselkraftstoff durch Raffination, Kohlevergasung  
oder Gasverflüssigung erhältlich ist, oder ein Gemisch sol-  
cher Kraftstoffe ist und gegebenenfalls mit regenerativen  
Kraftstoffen vermischt ist.

19. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine wirksame Menge  
eines Additivgemischs gemäß der Definition in einem der  
Ansprüche 1 bis 12 und ein Schmiermittel sowie gegebenenfalls  
mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

20. Additivkonzentrat, enthaltend ein Additivgemisch gemäß der  
Definition in einem der Ansprüche 1 bis 12 und wenigstens ein  
Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen wei-  
teren Zusatzstoff.

712/cb

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Additivgemische, die als Komponente A wenigstens ein Additiv mit Detergenswirkung und als Komponente B wenigstens eine teilweise oder vollständig neutralisierte Fettsäure enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Additivgemische zur Additivierung von Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen sowie Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen und Konzentrate, die dieses Additivgemisch enthalten.

15

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**